

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-267944

(43) 公開日 平成4年(1992)9月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/18				
B 4 1 M 5/165				
		8317-4G	B 0 1 J 13/02	C
		8305-2H	B 4 1 M 5/12	1 1 2

審査請求 有 請求項の数10(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-282771	(71) 出願人	591238970 ザ・スタンダード・レジスター・カンパニー THE STANDARD REGISTER COMPANY アメリカ合衆国オハイオ州45408, デイトン, アルバニー・ストリート 600
(22) 出願日	平成3年(1991)10月29日	(72) 発明者	マイケル・サイツ アメリカ合衆国オハイオ州45342, マイアミスバーグ, フォックスハウンド・ドライブ 9601-2 デイ
(31) 優先権主張番号	6 3 2 0 4 2	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(32) 優先日	1990年12月20日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 メラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した水溶液中でメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを製造する方法を提供する。

【構成】 前記水溶液を調製し、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物がわずかに前記水溶液に溶解しうるように、前記水溶液の温度と前記水溶液中の有機溶媒濃度を調節することによって、水不溶性のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物を前記水溶液中に溶解させる。カプセル封入すべき物質（好ましくは色素前駆体を含有した油状溶液）を前記水溶液中に分散してエマルジョンを形成させる。このとき、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物はカプセル封入すべき物質に対して不溶性である。メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を前記水溶液からカプセル封入すべき物質の液体粒子へと分離・移行させ、相分離したメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の自己縮合反応を開始させて前記液体粒子の周りにカプセル壁体を形成し、これによって高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した水溶液中においてメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した水溶液中でメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを製造する方法であって、(a) 高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した前記水溶液を調製し、そして水不溶性のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物が前記水溶液中にわずかに溶解しうよう、前記水溶液の温度と有機溶媒濃度を調節することによって前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を前記水溶液中に溶解する工程、このとき前記水溶液のpHはアルカリ性である；(b) カプセル封入すべき物質の不連続相を前記水溶液中に分散してエマルジョンを形成する工程、このとき前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物は前記物質に対して不溶性である；(c) カプセル封入すべき前記物質の液体粒子が前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の液状皮膜で包み込まれるよう、前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を前記水溶液から分離して前記液体粒子へと移行させる工程；及び(d) 相分離した前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の自己縮合反応を開始させて、カプセル封入すべき前記物質液体粒子の周囲にカプセル壁体を形成させ、これによって高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した前記水溶液中でメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを得る工程；の各工程を含む前記製造方法。

【請求項2】 カプセル封入すべき前記物質が、色素前駆体を溶解した油状溶液を含む、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物におけるホルムアルデヒド対メラミンのモル比が約2:1~3:1である、請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を分離する前記工程が、同時に前記エマルジョンを水で希釈して、前記エマルジョンのpHを低下させつつ、カプセル封入すべき前記物質の液体粒子への前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のさらなる相分離を起こさせる工程を含む、請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 前記自己縮合反応を開始させる前記工程が、前記水溶液のpHを約7.0未満に低下させることによって行われる、請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 前記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を前記水溶液から分離する工程と前記自己縮合反応を開始させる工程が同時的に行われる、請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 前記の同時的な水希釈とpH低下が、前記エマルジョンのpHが約5.0未満に低下するまで逐次的・段階的な仕方で行われる、請求項4記載の製造方法。

【請求項8】 前記の逐次的・同時的な水希釈工程とpH低下工程との間に、前記エマルジョンが徐々に加熱さ

れ、次いで前記水溶液の濁り点未満の温度まで冷却される、請求項10記載の製造方法。

【請求項9】 前記有機溶媒が、低分子量の炭水化物、グリコール、多価アルコール、アミド、及び相溶性のあるこれら物質の混合物からなる群から選ばれる、請求項1記載の製造方法。

【請求項10】 前記水溶液中の前記メラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを塗料として紙シートに塗布して無カーボン複写紙シートを得る、請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、メラミンホルムアルデヒド（以後“MF”と呼ぶ）マイクロカプセルを含有した無カーボン複写紙用塗料の製造方法、及び前記塗料で被覆された無カーボン複写紙に関する。さらに詳細には、本発明は、高濃度の水溶性もしくは水混和性有機溶媒を含有した水性媒体中でMFマイクロカプセルを製造する方法に関する。

【0002】感圧記録紙（無カーボン複写紙としてよく知られている）の製造においては、通常は、無色の色素前駆体の溶液を含有した圧力破裂可能なマイクロカプセルの層が、無カーボン複写紙セットにおける紙のフロントシートの裏側に塗布される。このようにして被覆された裏側はCB被膜として知られている。画像又はコピーを生成させるためには、CB被膜を、適切な色現像剤（色素受容体としても知られている）の被膜をフロントに有する紙と結び合わせなければならない。このようにして被覆された表側はCF被膜と呼ばれる。この色現像剤は、色素前駆体との反応によって色素の色を成形することのできる物質であって、通常は酸性である。

【0003】感圧記録紙のマーキングは、圧力によってCB被膜中のカプセルを破裂させて、色素前駆体の溶液を下側の結び合わせたシートのフロント上に滲出させることによって行われる。次いで、無色又は若干有色の色素前駆体が、圧力が加わった部分において色現像剤と反応し、これにより有色のマーキングが果たされる。感圧記録紙の製造に関するこうしたメカニズムは当業界ではよく知られていることである。

【0004】CB被膜とCF被膜を支持体シート上に層状又は混ざり合った形で有する自蔵式（self-contained）（SC）シートもよく知られているものである。このようなシートも、無カーボン複写紙であると考えられる。

【0005】無カーボン複写紙の製造に対しては、マイクロカプセル封入法が使用されている場合がしばしばある。マイクロカプセル封入法では、マイクロカプセル壁体を造り上げるための物質としてMFを使用することがよく知られている。

【0006】一般には、水溶性のMF初期縮合物を水溶液（外部相もしくは連続的な水相）中に溶解させる。溶

解された色素前駆体溶液（内部相もしくはコア物質）を含有した油状溶液を、水溶性ポリマーを乳化剤（イオン性であっても非イオン性であってもよい）として使用して水相中に分散させる。エマルジョンのpHを低下させ、そして熱を加えることによって、MFの自己縮合反応が開始される。MF初期縮合物の分子量が増大するにつれて、MF初期縮合物が油状液体粒子上に沈殿する（より正確には、液体-液体相が分離する）ようになり、これによりMFのさらなる縮合が起こってカプセル壁体の形成が完了する。

【0007】この一般的な反応スキームの種々の変形が従来技術において見られる。例えば米国特許第4,460,722号及び第4,562,116号では、水溶性のMF初期縮合物の縮合と共に、水溶性のカチオン性尿素樹脂を同時的に縮合させ、水溶液から油状液体粒子の表面上へと沈殿させている。

【0008】米国特許第4,409,156号においては、水溶性MF初期縮合物の自己縮合反応を開始させる前に、水溶性のスチレン-スルホン酸系ポリマーを水相に加えることが開示されている。同様に、米国特許第4,406,816号と第4,574,110号では、それぞれ、スルホン酸基を結合させたポリマーとアクリルコポリマーを、MF初期縮合物の自己縮合反応の前に外部相（external phase）に含有させることを開示している。

【0009】従来技術において見られるMFタイプのカプセル封入法はいずれも、マイクロカプセルが形成される媒体として、且つマイクロカプセルがCB物質の一部として被覆されるビヒクルとして機能する水性外部相を使用している。しかしながら、水は、用途によっては塗料ビヒクルとしては不適切である。塗料組成物を塗布した後、塗料用ビヒクルを蒸発させなければならない。水が塗料用ビヒクルである場合、この塗料用ビヒクルを蒸発させるには、相当量のエネルギーと複雑かつ高価な装置を必要とする。種々の理由から、用途によっては、こうした多量のエネルギーを必要とすること、複雑が増すこと、及びコストアップに繋がることは容認することができない。もう一つの重要な問題は、水性塗料組成物の製造と精製から生じる汚染された水を除去することである。さらに、ある特定の支持体（例えば紙）は水の影

響を受けやすく、乾燥するとしわが寄りやすい。

【0010】水が単独の塗料用ビヒクルとして使用できないタイプの用途においては、代替物質を使用しなければならない。マイクロカプセル封入用媒体及び塗料用ビヒクルとして、水に代わる最も普通の代替物質は有機溶媒である。有機溶媒は固有の欠点を有するが（主として蒸発した有機溶媒蒸気の回収の点で）、多量の水が不適切であるような用途においては、これらの欠点は避けることができるし（揮発性の溶媒を使用することによって）、あるいは一般には許容しうるものとなる。従っ

て、用途によっては、有機溶媒又は水-有機溶媒ブレンド物をマイクロカプセル封入用媒体及び塗料用ビヒクルとして使用するのが望ましく、またそうすることが必要である場合もある。

【0011】しかしながら、従来のMFマイクロカプセル封入法では、有機媒体中でのMFマイクロカプセル封入ができない。有機溶媒が外部相中に存在するようになるまで、MF自己縮合反応は起こりえない。このため、従来技術によるMFマイクロカプセル封入法はいずれも、水をマイクロカプセル封入用媒体として、従って塗料用ビヒクルとして使用して行わなければならない。マイクロカプセル封入用媒体及び塗料用ビヒクルとして使用される有機溶媒は、酸性条件下でMF初期縮合物と反応する化学基を有している。MF自己縮合反応を開始させるには、このような酸性条件が必要とされる。塗料組成物中に使用される有機溶媒に通常見られるアルコール基、エステル基、アミド基、ヘミアセタール基、及びアセタール基は、MF初期縮合物と反応して無用の副生物を生成する。

【0012】外部相における有機溶媒の濃度が高くなると、競争反応であるMF溶媒の副反応が優先して起こり、MF自己縮合反応はごくわずかにしか起こらなくなる。比較的高い濃度の有機溶媒を含有した媒体中でMFの自己縮合反応を起こさせると、可塑性を保持したままの低分子量ポリマーと変性MF縮合物が形成される。こうした副生物は、油状物の液体粒子上に集まって覆うために外部相から分離しなくなる。従って、高濃度の有機溶媒を含有した外部相中で、そしてまた従来技術において公知の水溶性のMF初期縮合物を用いた水性法を使用してMFマイクロカプセルを形成することはできない。このため、従来技術のMFマイクロカプセル封入法は、水が適切ではなく有機溶媒が適切であるような用途に対して使用することができない。

【0013】従って、当業界では、高濃度の有機溶媒を含有した外部相で行うことができ、且つ水単独では塗料用ビヒクルとして適切ではないようなMFマイクロカプセル封入法が要望されている。

【0014】上記の要望は、酸性条件下で縮合反応を起こさせる前に、ほぼ中性もしくはアルカリ性のpHにて、物理的手段によりMF初期縮合物の液体-液体相分離を起こさせることによって、高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含んだ水性媒体中でMFマイクロカプセルを製造する方法を提供する本発明により満たされる。本発明によれば、水だけをベースとした塗料用ビヒクルが許容されないような用途に使用するのに適した高濃度の有機溶媒を含有した塗料用ビヒクル中にてMFマイクロカプセルのスラリーが形成される。

【0015】本発明の1つの態様によれば、高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した水溶液中でメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルを製造する方

法が提供され、本発明の方法は、高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した水溶液を調製する工程、及び前記水溶液中に水不溶性のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物を溶解する工程を含む。メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のこの溶解操作は、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物がわずかに溶解するよう、温度と水溶液中の有機溶媒濃度を調節することによって行われる。溶解工程中、メラミンホルムアルデヒドの自己縮合反応が早すぎる時点で起こらないよう、水溶液のpHがアルカリ性の範囲内に保持される。

【0016】カプセル封入すべき物質の不連続相を水溶液中に分散してエマルジョンを形成させる。このときメラミンホルムアルデヒド初期縮合物は前記のカプセル封入すべき物質に対して不溶性である。次いで、カプセル封入すべき物質の液体粒子がメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の液状皮膜中に包み込まれるよう、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を水溶液から前記液体粒子へと分離・移行させる。次いで、相分離したメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の自己縮合反応を開始させて、カプセル封入すべき物質の液体粒子の周りにカプセル壁体を形成させ、これにより高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した水溶液中でメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルが得られる。本発明の好ましい実施態様においては、カプセル封入すべき物質は、色現像剤と反応することのできる色素前駆体を溶解した形で有する油状溶液を含む。

【0017】メラミンホルムアルデヒド初期縮合物におけるホルムアルデヒド対メラミンのモル比は約2:1~3:1であるのが好ましい。メラミンホルムアルデヒド初期縮合物はアルキル化されていてもよい。

【0018】メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の水溶液からの分離工程は、エマルジョンの温度を水溶液の濁り点未満の温度にまで下げることによって行うことができる。これとは別に、あるいはエマルジョンの温度を低下させることの他に、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を分離する工程は、エマルジョンのpHを低下させつつ、同時にエマルジョンを水で希釈して、カプセル封入すべき物質液体粒子へのメラミンホルムアルデヒド初期縮合物のさらなる相分離を起こさせる工程を含んでもよい。水希釈工程において加える水の量は、エマルジョンの全容積の約1~3%であるのが好ましい。

【0019】同時的な水希釈とpH低下が使用される場合、エマルジョンのpHが約5.0未満に低下するまで、逐次的・段階的な仕方で行うのが好ましい。さらに、それぞれの逐次的・段階的な水希釈・pH低下工程の間に、エマルジョンが徐々に加熱され、次いで水溶液の濁り点未満の温度に冷却される。

【0020】自己縮合反応を開始させる工程は、酸を加えて水溶液のpHを約7.0未満に低下させることにより行われる。メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を水

溶液から分離する工程、及び自己縮合反応を開始させる工程は、逐次的にも同時的にも行うことができる。これらの工程が同時的に行われる場合、酸の水溶液をエマルジョンに加えるのが好ましい。マイクロカプセルが形成された後、pHが中性pHに調整される。

【0021】本発明の方法において使用される有機溶媒は、低分子量の炭水化物、グリコール、多価アルコール、アミド、及びこれらの相溶性混合物からなる群から選ばれる。カプセル封入すべき物質を分散する前に、保護コロイドを水溶液に加えることもできる。

【0022】本発明の別の態様においては、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を分離する工程は、水溶液の温度を一定に保持することによって、そしてエマルジョンのpHを低下させつつエマルジョンを水で希釈することによって行われる。分離工程において加えられる水の量は、水中における有機溶媒パーセントの関数としてのメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の溶解度曲線によって決められる。

【0023】水希釈とpH低下の同時的操作は、エマルジョンのpHが約5.0未満に低下するまでである時間にわたって逐次的・段階的な仕方で行うことができ、酸の希釈水溶液を加えることにより果たされる。

【0024】本発明の方法では、高濃度の水混和性もしくは水溶性有機溶媒を含有した水溶液中でのメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルのスラリーを生成させる。本発明の好ましい実施態様においては、メラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルは、色素前駆体を溶解した形で有する油状物を含む。この塗料用ビヒクルは、水だけをベースとしたビヒクルが紙のしわとカールが引き起こし、且つ高いエネルギーコストで長い乾燥時間を必要とするような用途（例えば無カーボン紙の塗料）に使用することができる。

【0025】従って本発明の目的は、高濃度の有機溶媒を含んだ水溶液中でMFマイクロカプセルを製造する方法、及び前記方法によって得られるMFマイクロカプセル塗料スラリーを提供することにある。本発明の上記目的、並びに他の目的、特徴、及び利点は、以下に記載の好ましい実施態様の詳細な説明を読めば当業者には明らかとなろう。

【0026】本発明の好ましい実施態様においては、高濃度の水溶性もしくは水混和性有機溶媒を含んだ水溶液中においてMFマイクロカプセルのスラリーが得られる。高濃度の有機溶媒とは、水溶液が25~75重量%の水溶性もしくは水混和性有機溶媒を含有していることを意味する。このようにして得られたMFマイクロカプセル塗料スラリーは高濃度の有機溶媒を含有し、支持体が水の影響を受けやすいような用途、あるいは低エネルギーの乾燥工程を必要とする用途に使用するのに適している。

【0027】本発明のMFマイクロカプセル塗料を製造

する一つの好ましい方法は、外部相を調製することから始まる。先ず第一に、高濃度の有機溶媒を含有した水溶液が調製される。適切な水溶性もしくは水混和性有機溶媒の例としては、グルコースやメチルグルコシド等の低分子量炭水化物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びより高級のポリエチレングリコール等のグリコール類；ソルビトール、グリセロール、及びトリメチロールエタン等の多価アルコール類；並びにジメチルヒダントイン、ジメチルヒダントインホルムアルデヒド樹脂、及びジメチルウレア等のアミド類；のような不揮発性溶媒がある。これら有機溶媒の相溶性混合物も使用することができる。本発明に使用するための好ましい有機溶媒はメチルグルコシドである。メチルグルコシドは比較的少ないエネルギー量で速やかに乾燥させやすいという特徴をもっているからである。さらに、支持体上にてマイクロカプセルスラリー塗料を乾燥させると、メチルグルコシドの場合は非吸湿性の皮膜が得られる。

【0028】本発明において使用されるMF初期縮合物は、別々の工程で作製することもできるし（あとで外部相もしくは連続的水性相に加えられる）、あるいは外部相中で作製することもできる。本明細書で言うMF初期縮合物とは、モノ〜ヘキサメチロールメラミンのようなメチロールメラミンの少なくとも1つとホルムアルデヒドとの混合物のプレポリマー、及びメラミンとホルムアルデヒドとのさらなる反応によって得られるオリゴマー（重合度が約2〜10）を表わしている。MF初期縮合物がいずれの工程で作製されるかに関係なく、MF初期縮合物が導入されたときに、MF自己縮合反応が始まらないよう、外部相をアルカリ性pHの条件下で保持しなければならない。さらに重要なことは、MF初期縮合物と有機溶媒の両方が存在するときに、MF初期縮合物と溶媒との副反応が起こらないよう、外部相をこの時点でアルカリ性に保持しなければならない。

【0029】本発明の1つの実施態様においては、高濃度の有機溶媒を含有した水溶液中にMF初期縮合物を溶解する。MF初期縮合物が水溶液にわずかに溶解するよう、この水溶液の有機溶媒濃度と温度が調整される。MF初期縮合物が溶解する温度は、MF初期縮合物の種類、有機溶媒の特性、及び水の量の関数である。ある特定の系において溶解させるための最低温度は、溶媒と初期縮合物とのブレンド物を加熱及び冷却し、濁りが現れたり消えたりする時点の温度を調べることによって簡単に求めることができる。MF初期縮合物は、水不溶性ではあるが水／有機溶媒混合物に対しては溶解性であるよう選択されるか又はこのように調製される。MF初期縮合物はさらに、カプセル封入すべき物質（すなわち、カプセルコア物質となる内部相）に対して不溶性でなければならない。

【0030】MF初期縮合物は、ホルムアルデヒド対メ

ラミンの低いモル比を有するのが好ましい。ホルムアルデヒド対メラミンのモル比は約2：1〜3：1であるのがさらに好ましい。ホルムアルデヒド対メラミンの低いモル比が低いと、約5：1〜6：1というより高いモル比を有する場合に比べて、MF初期縮合物の水に対する溶解性が低下する。所望の溶解性を有するMF初期縮合物は、MF初期縮合物をアルキル化することによっても得ることができる。さらに、いくつかの適切なMF初期縮合物も市販されている。例えば、アメリカンシアナミド社から市販されているシメル（Cymel）401（商標）は、適切な溶解性と反応性を有している。

【0031】有機溶媒を含有した水溶液に対するMF初期縮合物の溶解度すなわち濁り点は、該水溶液の温度と該水溶液中の有機溶媒濃度に正比例する。濁り点とは、MF初期縮合物が外部相から分離し始める状態である。従って、有機溶媒のある与えられた濃度に対して、MF初期縮合物をこの水溶液に加えた後、MF初期縮合物がわずかに溶解するよう、本水溶液の温度をその濁り点よりやや高い温度に調節する。さらに、MF初期縮合物と溶媒との副反応を防止するために、本水溶液をアルカリ性pHの条件下に保持する。

【0032】MF初期縮合物と溶媒が先ず最初に外部相に導入されたとき、温度は得られた混合物の濁り点以上の温度に保持される。水／メチルグルコシドブレンド物を使用した好ましい実施態様においては、有用な濃度範囲は、水が約80〜55%でメチルグルコシドが約20〜45%である。こうした範囲内において、シメル401（商標）の濁り点は約35〜50℃である。

【0033】有機溶媒濃度を低くすることによって（例えば水を加えることによって）、あるいは混合物の温度をその濁り点未満の温度に下げることによって、MF初期縮合物は外部相に対して不溶性となり、外部相から分離するようになる。従って本発明により、MF初期縮合物の液体-液体相分離に対する有効で且つ制御の簡単な手段が提供される。こうした液体-液体相分離法を使用することが、外部相におけるMF初期縮合物と溶媒との副反応を抑制しつつ酸性条件下でMF自己縮合反応を起こさせる重要な態様となっている。

【0034】分離の完了した外部相中に内部相が分散される。得られるエマルジョンを安定化するために保護コロイドを使用するのが好ましい。本発明の目的に対しては、従来技術において通常使用されている保護コロイドのいずれも使用することができる。使用することのできる保護コロイドの例としては、加水分解させた無水マレイン酸コポリマー、ポリビニルピロリドン（PVP）ホモポリマー、ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリビニルアルコール、カゼイン、ゼラチン、及びアクリル酸／エステルコポリマー等がある。特に好ましいのは、界面活性ポリマーをMF初期縮合物にカップリングさせることによって得られる反応性の保護コロイドである。こ

の分散工程の全体にわたって、MF初期縮合物がそのわずかな溶解性を保持するよう、エマルジョンの温度は、外部相の濁り点より高い温度に保持される。

【0035】内部相はカプセル封入すべき物質を含む。このカプセル封入すべき物質は、有機炭化水素、油状物、ワックス、接着剤、風味剤、着色剤、香料油、及び顔料等の、水に対して実質的に不溶性である多くのガス状、液状、又は固体状物質のいかなるものであってもよい。本発明の好ましい実施態様においては、カプセル封入すべき物質は、色現像剤（又は色素前駆体）と反応して色を形成することのできる色素前駆体（又は色現像剤）を溶解して有する油状溶液である。当業界に知られているいかなる色素前駆体（又は色現像剤）も使用することができる。このような態様において、本発明のMFマイクロカプセル塗料スラリーは、無カーボン複写紙に対するCB塗料として使用することができる。

【0036】本発明のMFマイクロカプセルの作製における次の工程は、内部相（すなわち、色素前駆体を溶解した形で含有したカプセル封入すべき油状溶液）を外部相中に分散させることである。この工程中、外部相は、その溶解温度以上の温度（すなわち、例えば水が67.5%でメチルグルコシドが32.5%のブレンド物の場合は35℃）に保持される。この温度は、溶解しているMF初期縮合物が、冷却されると濁るようになる温度である。このようにして形成されたエマルジョンは安定なエマルジョンであり、この安定なエマルジョンによりマイクロカプセル封入法が容易に行えるようになる。

【0037】前述したように、高濃度の有機溶媒を含有した水溶液中でMFマイクロカプセルを製造することの重要な態様は、MF初期縮合物と溶媒との副反応が最小限に抑えられるよう、MF自己縮合反応を開始させる前にMF初期縮合物を外部相から分離することにある。これは種々の方法で行うことができる。まず第一の方法は、内部相／外部相のエマルジョンを外部相の濁り点未満の温度（すなわち、MF初期縮合物が外部相に対する溶解性を保持している温度未満の温度）に冷却することである。こうした操作を行うと、MF初期縮合物の相当部分が外部相に対して不溶性となり、これにより分離を起こして内部相／外部相の界面に集まるようになる。

【0038】従って、MF初期縮合物が外部相から分離するので、色素前駆体を溶解した形で含有する油状液体粒子がMF初期縮合物の液体皮膜で包み込まれる。この時点において、MF自己縮合反応を開始させるためにpHを下げる。

【0039】MF自己縮合反応を開始させる前にMF初期縮合物を外部相から分離する他の方法は、外部相中における有機溶媒の濃度を、MF初期縮合物の相当部分が外部相に対して不溶性となり、これにより分離を起こして内部相／外部相の界面に集まるようになるポイントまで減少させることである。この操作は、エマルジョンを

水で希釈することによって行われる。第1の方法の場合もそうであるが、MF初期縮合物の液体皮膜が集まって、カプセル封入すべき物質の液体粒子を包み込む。

【0040】MF自己縮合反応を開始させる前にMF初期縮合物を外部相から分離するさらに他の方法は、エマルジョンの温度を外部相の濁り点未満の温度にまで下げることと、水溶液中の有機溶媒濃度を下げることとを同時的に行うことである。

【0041】上記の液体-液体相分離法のいずれが使用されるかに関係なく、正味の結果は、カプセル封入されるべき液体粒子が、外部相に対して不溶性の液状MF初期縮合物の皮膜に包み込まれるということである。この段階において、MF初期縮合物の殆どが外部相から分離しており、油状液体粒子を取り巻いている。MF初期縮合物のこの部分に関して、pHを約7.0未満に下げ、MF初期縮合物と溶媒との反応を起こさせることなくMF自己縮合反応を開始させることができる。分離したMF初期縮合物と有機溶媒との間には反応は起こらない。なぜなら、それぞれが別々の液体相中に存在しているからである。pHを下げると（エマルジョンに酸を加えることによって行うのが好ましい）、油状液体粒子を取り巻いている液状MF初期縮合物が縮合反応を開始する。この反応が完了すると、架橋した不溶性ポリマーで構成された硬化シェルが、それぞれの油状液体粒子をカプセル封入する。

【0042】水による希釈を行うと、水溶液／外部相の有機溶媒濃度が減少して、油状液体粒子へのMF初期縮合物のさらなる分離が引き起こされる。この段階で加える水の量は、エマルジョンの全容積の1~3%であるのが好ましい。これと同時に、MF初期縮合物の自己縮合反応を開始させるためにエマルジョンのpHを下げる。pHの低下は、エマルジョンに酸の水溶液を加えることによって行うのが好ましい。エマルジョンのpHを下げることで、水を加えることを同時的に行うことによって、MF初期縮合物の相分離皮膜が縮合反応を開始し、これにより硬化してマイクロカプセル殻になると共に、新たに分離したMF初期縮合物が最初のMF初期縮合物皮膜の上に堆積していく。

【0043】酸性pHの条件下では、MF初期縮合物のこの新たな層が同じように自己縮合反応を始める。厚くて硬いカプセル壁体が内部相液体粒子の周りに層となって形成されるよう、引き続きpH低下と水希釈の操作が続けられる。さらに、水による希釈を行うことにより、外部層中に溶解したまま保持されるMF初期縮合物はますます少なくなっていく。

【0044】各段階的な水希釈の後において、外部相中に溶解したまま存在するMF初期縮合物のより少なくなっていく部分に関して、このMF初期縮合物のかんりのフラクションが外部相からの分離のポイントに大変近くなるので、このフラクションの相分離に対してはごくわ

ずかな程度の縮合だけが起こるにすぎない。このようにして分離されたMFフラクションはさらに、マイクロカプセル壁体の形成に寄与する。本発明のMFマイクロカプセル封入法の最終的な結果は、最初のMF初期縮合物のごくわずかなフラクションだけしか有機溶媒と反応しない、ということである。MF初期縮合物の大部分は、内部相液体粒子の周りで自己縮合して厚くて硬いマイクロカプセル壁体を形成する。

【0045】本発明の他の特徴は、より低いpHでの縮合段階にて徐々に加熱する操作を用いることができるということである。このことは縮合反応の生起を容易にし、pH調節や水希釈の他に逐次的な温度降下を起こさせることが可能となる。こうしたゆるやかな温度上昇は許容しうることである。なぜなら、MF初期縮合物の相分離した部分における縮合反応時間はかなり短く、従ってそれより前に分離しているMF初期縮合物は殆どは、加熱しても外部相中に再び溶解していくことはないからである。さらに、いかなるMF初期縮合物も、引き続き冷却及び／又は水の付加を行うとほとんどの部分が再び付着するようになる。

【0046】従って、pH低下と水希釈の各工程の間にエマルジョンを攪拌し、そしてある時間（通常は約1～2時間）にわたって徐々に加熱してMF自己縮合反応を起こしやすくするのが好ましい。約2時間後、エマルジョンを再び、外部相の濁り点未満の温度に冷却する。この結果、MF初期縮合物のさらなる液体-液体相分離が起こる。

【0047】エマルジョンを再び水で希釈し、pHを低下させ、徐々に加熱して攪拌し、そして冷却を行う。pHが約5.0（好ましくは約4.4）未満に低下し、MF初期縮合物の実質的に全てが外部相から分離し、そして内部相液体粒子の周りで縮合反応を起こしてマイクロカプセル封入プロセスが完了するまで、この手順を繰り返す。次いで、最終的に得られるMFマイクロカプセル塗料のpHを中性pHに調整する。この塗料は、高濃度の有機溶媒を含有した水溶液中における厚くて硬いMFマイクロカプセルのスラリーを含む。

【0048】本発明のMFマイクロカプセル塗料を製造するための他の好ましい方法は、プロセス全体を通して溶液の温度を一定に保持すること以外は、上記の方法と同様である。MF初期縮合物の相分離は、有機溶媒を含有した水溶液を単に水希釈することによって行われる。

【0049】外部相の調製と内部相の乳化は前述の手順に従って行われる。MF初期縮合物がわずかに溶解するように外部相の温度と有機溶媒濃度が調節され、外部相のpHがアルカリ性条件下に保持され、そして有機溶媒とMF初期縮合物が前述したのと同じ群から選ばれる。

【0050】次いで、MF初期縮合物の相分離が開始される。温度を一定に保持しつつ、同時にエマルジョンを

水で希釈し、pH値を約7の中性pHに低下させた。シメル401MF（商標）初期縮合物を使用した水/メチルグルコシドブレンド物の好ましい実施態様においては、好ましい温度は約35～45℃である。加える水の量は、水中における有機溶媒パーセントの関数としてのMF初期縮合物の溶解度曲線によって求められる。水で希釈すると、MF初期縮合物の実質的な部分が外部相に対して不溶性となることによってMF初期縮合物の相分離が引き起こされる。このようにして分離されたMF初期縮合物が内部相液体粒子を包み込む。水希釈と同時にpHを約7に低下させることによって、MF自己縮合反応もMF初期縮合物と溶媒との副反応も起こりにくくなる。これにより、MF初期縮合物の殆どは、外部相から油状液体粒子へと分離・移行することができる。従って、MF初期縮合物と溶媒との副反応が最小限に抑えられる。

【0051】相分離が起こるに足る時間（通常は約1～2時間）エマルジョンのpHを約7に保持した後、再びエマルジョンの水希釈操作とエマルジョンのpHの約6.5への低下操作を同時的に行った。相分離が起こるに足る時間、エマルジョンをこの状態に保持した。pHが約5.0（好ましくは約4.5）未満に低下し、これによりMF初期縮合物の実質的に全てが外部相から分離し、液体粒子を包み込み、そして自己縮合反応を起こして液体粒子の周りに硬くて厚いカプセル壁体を形成するまで、この手順を繰り返した。

【0052】前述した第1の好ましい方法の場合もそうであるが、カプセル壁体は内部相液体粒子の取り巻いた層の形で構成されており、外部層に残存するMF初期縮合物がますます少なくなるのでMF初期縮合物と溶媒との副反応は最小限に抑えられる。カプセル封入手順が完了した後、得られたマイクロカプセルスラリー塗料のpHを中性pHに調節する。

【0053】同時的な水希釈工程/pH低下工程を個別のセグメントにおいて行う代わりに、エマルジョンのpHが約5.0（好ましくは約4.5）未満に低下し、そしてMF初期縮合物の実質的に全てが相分離を起こして内部相液体粒子の周りに自己縮合するようになるまで、ある時間にわたって酸の希薄水溶液を徐々に加える形で上記プロセスを連続的に行うこともできる。

【0054】使用する方法のいかに関わらず、本発明に従って得られるMFマイクロカプセル塗料は、高濃度の有機溶媒を含有した水溶液中において硬くて厚いMFマイクロカプセルを生成する。このMFマイクロカプセル塗料スラリーは、MFマイクロカプセルが所望されるが、水だけをベースとした塗料用ビヒクルが適切でないような用途に使用することができる。このような組み合わせはこれまで不可能であったが、MF自己縮合反応が開始される前にMF初期縮合物を有機溶媒から分離する手段を提供する本発明の方法により可能となる。

【0055】本発明の理解をさらに深めるために以下に実施例を挙げて説明するが、これは本発明を例証するためのものであって、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0056】実施例1

A. 内部相の調製

2リットル容量のビーカー中に808.3gのジイソプロピルナフタレンと36gのアゼライン酸ジメチルを加えることによって、色素前駆体含有の油状溶液を作製した。本溶液を115℃に加熱し、溶液中に以下の色素前駆体を溶解した：66.2gのパーガスクリプト・グリーン (Pergascript Green) I-2GN (商標)、36.0gのパーガスクリプト・レッド I-6B (商標)、13.7gのパーガスクリプト・ブルー I-2R (商標)、及び78.1gのパーガスクリプト・ブラック I-BR (商標) (これらはチバガイギー社から市販の色素形成剤である)。均質な溶液を得た後、280.6gのノルパー (Norpar) 13スペシャル (商標) を加え、本溶液を25℃に冷却した。

【0057】B. 外部相の調製

1380.6gの水を仕込んだ4リットル容量のビーカー中に、11.16gのPVP-K90 (商標) (360,000の分子量を有するポリビニルピロリドン)、12.16gのPVP-K30 (商標) (40,000の分子量を有するポリビニルピロリドン)、及び25.06gのカゼインを加えることによって、高濃度の有機溶媒を含有した水溶液を作製した。本溶液を80℃に加熱し、当該温度に20分間保持し、次いで65℃に冷却した。溶液のpHを9.0に調節するために、8.2gのホウ砂を加えた。65℃で30分加熱した後、180gのシメル401 (商標) (アメリカン・シアナミド社から市販のMF初期縮合物) を加えた。この初期縮合物は溶解しなかったが、粘稠な液体粒子として分散した。最後に、662.4gのメチルグルコシド (有機溶媒) を加えた。メチルグルコシドを加えると、MF初期縮合物は42℃で溶解した。本溶液を35℃に冷却した。

【0058】C. カプセル封入

バリアック (Variac) 電圧調整器により制御されたワリング・ブレンダー (Waring Blender) 中に、上記の如く作製した外部相溶液を注ぎ込んだ。ブレンダーを低く固定し、そしてバリアックを60%に設定して、45秒間にて、攪拌されている状態の外部相溶液に内部相溶液を加えた。バリアックを80%パワーに上げて、エマルジョンに対しさらに45秒間剪断操作を施した。エマルジョンを60℃に加熱して2時間

保持した。次いで、エマルジョンを冷却して一晩攪拌した。

【0059】翌日、色現像剤を下塗りした紙 (CF) にエマルジョンをメイヤー・ロッド・ドロダウン (Meyer rod drawdown) すると、かなりの変色をきたした。このCF紙は、94.9%の初期反射率を有していた [インジアナ州ニューアルバニーのテクニダイン社 (Technidyne Corporation) から市販のテクニダインBNL-2オパシメーター (Opacimeter) ——セラミック絶対反射基準 (Ceramic Absolute Reflectance Standard) に従って校正——により測定]。エマルジョンで塗布した後、紙の反射率は、CF紙上での色素前駆体と色現像剤との反応で引き起こされる変色により21.0%に低下した。このことから、アルカリ性pHの条件下ではカプセル壁体の形成は起こっていないことがわかる。

【0060】25℃におけるエマルジョンのpHは7.4であった。10gの20%クエン酸溶液を25mlの水でさらに希釈し、これをエマルジョンに滴下して加えた。エマルジョンのpHは6.6となった。6.5gの20%クエン酸溶液を17mlの水でさらに希釈し、これをエマルジョンに加えるとpHは6.2に低下した。次いで本溶液を30分攪拌し、徐々に加熱して60℃にし、この温度で2時間保持した。100mlの水を加え、本溶液を室温にまで冷却した。本溶液を一晩攪拌した。

【0061】翌日、CF紙にエマルジョンをメイヤー・ロッド・ドロダウンすると、中程度の変色をきたし、紙の反射率低下は72.0%であった。こうした改良が得られたことは、ある程度のカプセル形成が起きていることを示している。25℃において100mlの水をエマルジョンに加え、そして88.5gの20%クエン酸溶液を80mlの水で希釈して得られた溶液をエマルジョンに滴下して加えることによってpHを4.3に低下させた。次いでエマルジョンを60℃に加熱し、当該温度に2時間保持した。エマルジョンを室温に冷却した後、CF紙にエマルジョンをメイヤー・ロッド・ドロダウンすると、本質的に変色は生じなかった。被覆されたCF紙は91.6%の実測反射率を有しており、良好なカプセル形成が起きていることがわかる。

【0062】当業者にとっては、特許請求の範囲に規定した本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変形が可能であることは明らかである。